

19. Грищук Б.Д., Власик Л.И., Блиндер О.В., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я. Синтез и протимикробные свойства 1-хлор(бром, тиоцианато)-1-бутокси-2-арилэтанов // Хим.-фарм. журнал. - 1996. - Т. 30, №10. - С.25-27.
20. Грищук Б.Д., Загричук Г.Я., Власик Л.И., Горбовой П.М., Блиндер А.В. Синтез, антибактериальные и антигрибковые свойства (2-тиоцианато-3-арилпропоксиметил)оксиранов // Хим.-фарм. журнал. - 1999. - Т. 33. - Вып. 1. - С. 22,23.
21. Грищук Б.Д., Горбовий П.М., Загричук Г.Я., Блиндер А.В., Власик Л.И. Синтез (2-тіоціанато-3-аренпропоксиметил)-оксиранів та дослідження їх антимікробних властивостей // Наукові записки ТДПУ. Серія: Хімія. - 1998. - Вип. 2. - С. 16-20.
22. Б.Д. Грищук, П.М. Горбовий, С.І. Климнюк, М.П. Кравченко, В.А. Венгржановский, Г.Я. Загричук Л.Ф. Москович. Синтез 2-[2-(1-тіоціанато-2-арилетоксі)етоксіметил]оксиранів та дослідження їх антимікробних властивостей // Наукові записки ТДПУ. Серія: Хімія. - 2000.- Вип. 4.- С.10-15.
23. Grishchuk B.D., Gorbovyi P.M., Baranovskyi V.S., Vlasik L.I., Blinder A.V., Klimnuk S.I. Synthesis of biologically active derivatives of unsaturated compounds by reaction of anionarylation // International conference "New technologies of isolation and application of biologically active substances". - Alushta, Crimea, Ukraine. - May 20-25. - 2002. - P. 19.
24. Б.Д. Грищук, В.С. Барановський, П.М. Горбовий, Е.Л. Дроздова Синтез моно- і бітіоціанатоарильованих похідних діакрилатів гліколів реакцією аніонарилювання // Наукові записки ТДПУ. Серія: Хімія. - 2001.- Вип. 5. - С. 3-9.
25. Грищук Б.Д., Горбовий П.М., Барановський В.С., Бойчак О.В., Климнюк С.І. Синтез продуктів тіоціанатоарильовання біненасичених сполук - похідних акрилової кислоти та дослідження їх антимікробних властивостей // Тези XIX Української конференції з органічної хімії. - Львів. - 2001. - С. 277.
26. Грищук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Реакции арилдиазоний тетрафтороборатов с N-аллилакриламидом в присутствии роданид аниона // ЖОХ. - 1999. - Т. 69. - Вып. 2. - С. 283-285.
27. Грищук Б.Д., Загричук Г.Я., Климнюк С.И., Горбовой П.М., Кравченко М.П. Синтез и антимикробные свойства N-аллил-3-арил-2-тиоцианатопропионамидов // Хим.-фарм. журнал. - 1999. - Т. 33. - Вып. 3. - С. 30,31.
28. Грищук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Взаимодействие тетрафтороборатов аренидиазония с диаллиловым эфиром в присутствии тиоцианато-нуклеофила // ЖОХ. - 2000. - Т. 70 - Вып. 5. - С 809-814.
29. Грищук Б.Д., Климнюк С.І., Кравченко М.П., Горбовий П.М., Загричук Г.Я., Москович Л.Ф. Синтез 2-тіоціанато-1-арил-3-алілокси(тіо)пропанів та дослідження їх антимікробних властивостей // Наукові записки ТДПУ. Серія: Хімія. - 1999. - Вип. 3. - С. 3-7.

Поступило до Редакції 30.05.2002 р.

В.В. Листван, В.М. Листван, В.В. Авдєєва
Житомирський державний педагогічний
університет ім. І.Франка, м. Житомир

УДК 547.665

2-АЦИЛІНДАНДІОНИ ЯК НАПІВПРОДУКТИ ДЛЯ СИНТЕЗУ НОВИХ СПОЛУК З ПОТЕНЦІЙНОЮ ФІЗІОЛОГІЧНОЮ АКТИВНІСТЮ

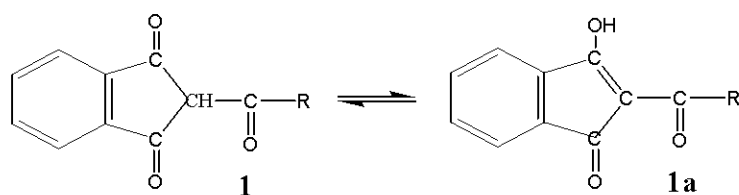
Ацильні похідні індандіону 1 та продукти їх взаємодії з аміносполуками відомі як речовини з широким спектром біологічної активності [1-3]. Зокрема, деякі з них запатентовані як протипухлинні [4], спазмолітичні та протизапальні [5] препарати. Висока і різнобічна фізіологічна активність робить вивчення похідних індандіону важливим і актуальним. Водночас, літературні дані стосуються переважно синтезу похідних ацетил- та бензоїлндандіону (1, R=CH₃ та C₆H₅). На їх основі одержано низку імінів та алкіл- і арилгідразонів; доведено їх біологічну активність [4,5]. Похідні складніших алканойл- та ароїлндандіонів практично не вивчені. Також відсутні дані стосовно ацильованих індандіонів, що містили б гетероцикли в ацильному заміснику.

Нами одержано низку нових імінів, алкіл-, арил- та ароїлгідрозонів на основі ацильних похідних індандіону; вивчено їх властивості, а також синтезовано першого представника гетароїлндандіонів – 2-(2-тієнілкарбоніл)-1,3-індандіон **2**.

Ациліндандіони **1** були одержані нами за відомим методом, що полягає у конденсації фталатів з відповідними метилкетонами у присутності алканолітів лужних металів як каталізаторів [1].

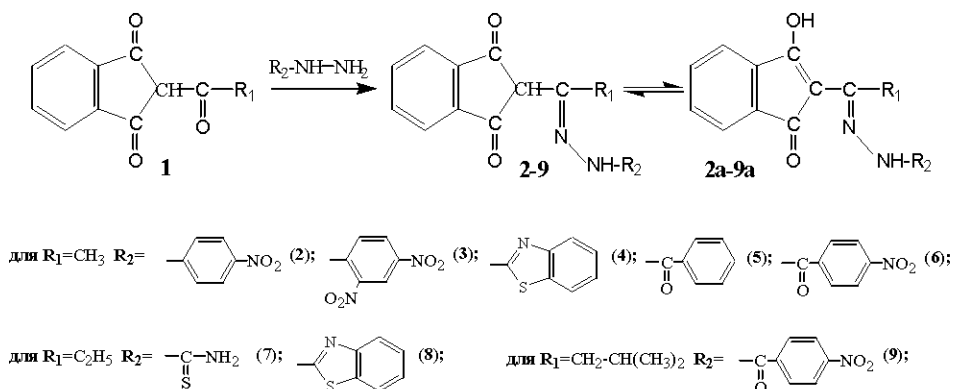
Нами з'ясовано, що оптимальним є застосування натрій метаноляту, одержаного кип'ятінням диспергованого металевого натрію у бензені з поступовим додаванням метанолу в міру проходження реакції і наступним проведенням конденсації Кляйзена безпосередньо у цьому ж розчині. Спроби використання попередньо одержаного натрій метаноляту призводили до зниження виходу продуктів.

За даними спектроскопії ЯМР ^1H , усі ациліндандіони, незалежно від структури замісників, перебувають у розчинах CHCl_3 і ДМСО в енольній формі **1a**. Про це свідчить відсутність сигналу протону при атомі С у положенні 2 інданового циклу.

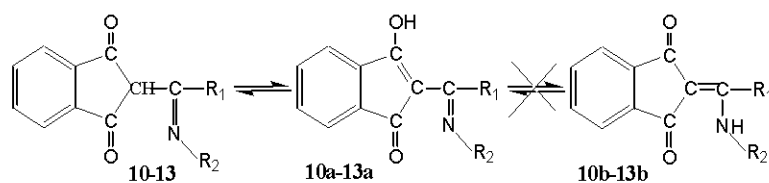


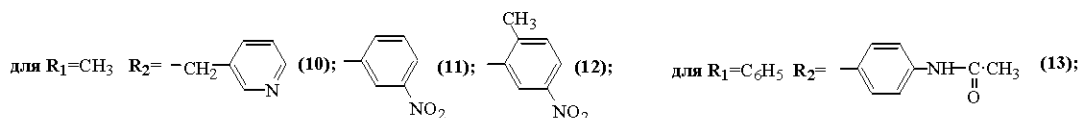
Висока полярність енольного зв'язку О-Н зумовлює легку взаємодію ациліндандіонів з лугами з утворенням добре розчинних у воді солей – енолятів.

Ациліндандіони **1** легко взаємодіють при нагріванні у спиртовому розчині з гідразинами та гідразидами, утворюючи відповідно алкіл-, арил- чи ацилгідрозони **2-9**.



Взаємодія з первинними амінами відбувається дещо важче і вимагає інколи декількох годин нагрівання; результатом реакції є іміни **10-13**. Усі одержані іміни і гідрозони також перебувають в енольній формі **10a-13a**; гіпотезі про утворення енаміної структури **10b-13b** протирічить відсутність у спектрах ПМР сигналу протона групи $-\text{NH}-$.





Таблиця 1

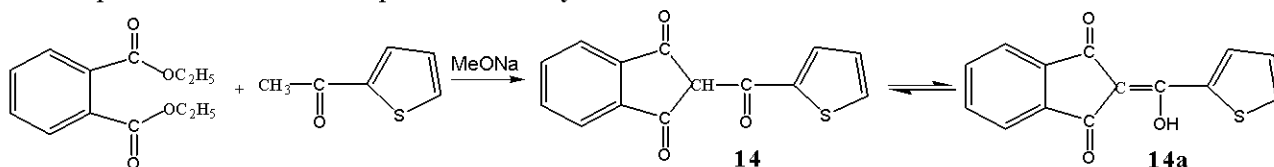
Характеристики синтезованих сполук

Сполука	Брутто-формула	Елемент	Знайдено, %	Обчислено, %	$T_{пл}$, °C	Вихід, %	Дані спектрів ЯМР 1H
2	$C_{17}H_{13}N_3O_4$	C H	63.28 4.35	63.15 4.05	256	84	11.57 с (1H, OH), 9.57 с (1H, NH), 8.13 м (2H, п- C_6H_4), 7.71 м (4H, о- C_6H_4), 6.90 м (2H, п- C_6H_4), 2.58 с (3H, CH_3);
3	$C_{17}H_{12}N_4O_6$	C H	55.09 3.34	55.43 3.29	260 (розкл)	75	11.62 с (1H, OH), 10.52 с (1H, NH), 8.88 с (1H, C_6H_3), 8.36 д (1H, C_6H_3), 7.72 м (4H, о- C_6H_4), 7.31 д (1H, C_6H_3), 2.99 с (3H, CH_3);
4	$C_{18}H_{13}N_3O_2S$	S	9.93	9.56	272 (розкл)	78	12.88 с (1H, OH), 12.03 с (1H, NH), 7.70 м (1H, о- C_6H_4 бензтіазоліл), 7.61 м (4H, о- C_6H_4 індандіон), 7.31 м (1H, о- C_6H_4 бензтіазоліл), 7.17 м (1H, о- C_6H_4 бензтіазоліл), 7.09 м (1H, о- C_6H_4 бензтіазоліл), 2.65 с (3H, CH_3);
5	$C_{18}H_{14}N_2O_3$	C H	70.68 4.73	70.57 4.61	204	81	11.86 с (1H, OH), 11.25 с (1H, NH), 7.92 м (2H, C_6H_5), 7.69 м (4H, о- C_6H_4), 7.56 м (3H, C_6H_5), 2.62 с (3H, CH_3);
6	$C_{18}H_{13}N_3O_5$	C H	61.71 3.64	61.53 3.73	230 (розкл)	67	11.84 с (1H, OH), 8.38 д (2H, п- C_6H_4), 8.21 д (2H, п- C_6H_4), 7.71 м (4H, о- C_6H_4), 2.63 с (3H, CH_3);
7	$C_{13}H_{13}N_3O_2S$	S	10.98	11.65	210 (розкл)	84	11.46 с (1H, OH), 10.04 с (1H, NH), 8.05 с (2H, NH_2), 7.69 м (4H, о- C_6H_4), 2.94 к (2H, CH_2), 1.16 т (3H, CH_3);
8	$C_{19}H_{15}N_3O_2S$	S	8.77	9.18	239	65	12.91 с (1H, OH), 12.13 с (1H, NH), 7.73 м (1H, о- C_6H_4 бензтіазоліл), 7.63 м (4H, о- C_6H_4 індандіон), 7.32 м (1H, о- C_6H_4 бензтіазоліл), 7.12 м (1H, о- C_6H_4 бензтіазоліл), 7.10 м (1H, о- C_6H_4 бензтіазоліл), 3.16 к (2H, CH_2), 1.21 т (3H, CH_3);
9	$C_{21}H_{19}N_3O_5$	C H	64.17 5.05	64.11 4.87	200 (розкл)	72	12.07 с (1H, OH), 8.38 д (1H, п- C_6H_4), 8.30 д (1H, п- C_6H_4), 8.15 д (1H, п- C_6H_4), 8.07 д (1H, п- C_6H_4), 7.69 м (4H, о- C_6H_4), 3.03 д (2H, CH_2), 2.05 м (1H, CH), 0.97 д (6H, 2 CH_3);
10	$C_{17}H_{14}N_2O_2$	C H	73.19 5.17	73.36 5.07	165	77	10.93 с (1H, OH), 8.64 м (1H, Py), 8.57 м (1H, Py), 7.81 м (1H, Py), 7.64 м (4H, C_6H_4), 7.57 м (1H, Py), 4.81 с (2H, CH_2), 2.65 с (3H, CH_3);
11	$C_{17}H_{12}N_2O_4$	C H	65.98 4.11	66.23 3.92	184	62	12.17 с (1H, OH), 8.30 м (1H, м- C_6H_4), 8.20 м (1H, м- C_6H_4), 7.90 м (1H, м- C_6H_4),

							7.90 м (1H, м-С ₆ H ₄), 7.72 м (4H, о-С ₆ H ₄), 2.61 с (3H, CH ₃);
12	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₄	C	67.33	67.07	183	67	
		H	4.46	4.38			
13	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₃	C	75.32	75.37	140	59	
		H	4.85	4.74			
14	C ₁₄ H ₈ O ₃ S	S	12.09	12.51	149	33	9.04 д (1H, тієніл), 8.24 д (1H, тієніл), 7.84 м (4H, о-С ₆ H ₄), 7.40 м (1H, тієніл)

Слід відзначити, що у всіх наведених реакціях бере участь карбонільна група лише ацильного замісника; індандіонні –C=O – групи з амінами та гідразинами не взаємодіють.

Конденсацією діетилфталату з 2-ацетилтіофеном ми одержали перший представник гетароїліндандіонів - 2-(2-тієнілкарбоніл)-1,3-індандіон 14. Сполука 14 – кристалічна речовина жовтого кольору з температурою плавлення 149°C. Її будова підтверджена даними ЯМР-спектроскопії. Отриманий індандіон виявив несподівано низьку активність у реакціях з амінами та гідразинами. Навіть багатогодинне нагрівання не призвело до утворення помітної кількості продуктів. Можливим поясненням цього явища може бути гіпотеза про утворення у розчині таутомерної структури 14а, що стабілізується за рахунок спряження енольного подвійного зв'язку з π-електронною системою тіофенового циклу.



Експериментальна частина

Спектри ПМР записані на приладі Varian VXR-300 (300 МГц) у розчині ДМСО-D₆. Дані спектрів ПМР та елементного аналізу синтезованих сполук наведені у таблиці 1.

Гідрозони 2-9. Розчиняли при нагріванні в етанолі окремо по 0.05 моль ациліндандіону і відповідного гідразину чи гідразиду; гарячі розчини змішували і нагрівали до кипіння. У випадку малорозчинного гідразину чи гідразиду реакцію проводили в ізобутиловому спирті. Після охолодження суміші продукт відфільтровували і при потребі очищали перекристалізацією з ізопропілового чи ізобутилового спирту.

Іміни 10-13. Розчин 0.05 моль ациліндандіону і 0.05 моль аміну в 30 мл етанолу кип'ятили протягом 3-5 годин. Осад, що випадав після охолодження, відфільтровували, промивали етанолом і кристалізували з 2-пропанолу.

2-(2-Тієнілкарбоніл)-1,3-індандіон 14. До 0.1 моль металевого натрію, диспергованого у 5 мл толуену, додали 40 мл сухого бензену і 0.12 моль метанолу. Суміш кип'ятили протягом 5 год до повного перетворення натрію у метанолят. Після охолодження додали по 0.1 моль діетилфталату і 2-ацетилтіофену і реакційну суміш залишили на добу. Після цього розчинник випарували, до

залишку долили 250 мл води і перемішували протягом години. Після відстоювання суміші прозорий розчин злили знад оліїстого залишку і підкислили HCl до слабкокислої реакції. Продукт, що випав у осад, відфільтрували і очищали перекристалізацією з ізопропілового спирту. Отримали 8.5 г світло-жовтої кристалічної речовини.

РЕЗЮМЕ

Здійснено синтез нових ацильних похідних 1,3-індандіону з ароматичними та гетероциклічними замісниками. Одержано низку азометинів та гідразонів на основі нових та вже відомих 2-ациліндандіонів, досліджено їх структуру та фізичні властивості. Синтезовано перший представник гетароїліндандіонів - 2-(2-тієнілкарбоніл)-1,3-індандіон.

РЕЗЮМЕ

Осуществлен синтез новых ацильных производных 1,3-индандиона с ароматическими и гетероциклическими заместителями. Получен ряд азометинов и гидразонов на основе новых и уже известных 2-ацилиндандионов, исследована их структура и физические свойства. Синтезирован первый представитель гетароилиндандионов - 2-(2-тиенилкарбонил)-1,3-индандион.

SUMMARY

The synthesis of the new 1,3-indanedione acylic derivatives with aromatic and heterocyclic substituents have been made. The series of azomethynes and hydrazones are obtained on the base of new and already known 2-acyl indanediones, their structure and physical properties are investigated. The first specimen of hetaroylindanediones – 2-(2-thienylcarbonyl)-1,3-indanedione – have been synthesised.

ЛІТЕРАТУРА

1. L.B. Kilgore, J.F. Ford, W.C. Wolfe. Insecticidal Properties of 1,3-Indanediones.// Ind.Eng.Chem. - 1942. - V.34. - № 4. - P. 494-497.
2. M.W. Whitehouse, J.E. Leader. Biochemical properties of anti-inflammatory drugs. IX. Uncoupling of oxidative phosphorylation and inhibition of a thiol enzyme (papain) by some cyclic β -diones and ninhydrin // Biochem.Pharmacol. - 1967. - Vol.16(3). - P. 537-551.
3. Л.С. Гейга, К.К. Медне и др. Изучение ненасыщенных ацилиндандионов. 1. Синтез 2-циннамоилиндандионов и их физиологическое действие. // Изв.АН Латв.ССР. - 1968. - № 3. - С. 317-323.
4. Пат. 8024128 (1980) Японії // С.А. - Vol.93. - № 114189
5. Пат. 171342 (1986) ЕС // С.А. - Vol.104. - № 109627

Поступило до Редакції 21.02.2002 р.

АНАЛІТИЧНА І ФІЗИЧНА ХІМІЯ

В.І. Супрунович, Ю.І. Шевченко, О.В. Новохатько
Український державний хіміко-технологічний університет,
м. Дніпропетровськ

УДК 546. 57: 541. 49

ЗАЛЕЖНІСТЬ ПОЛОЖЕННЯ СМУГ ВАЛЕНТНИХ КОЛИВАНЬ ν (C-S) ВІД ПРИРОДИ ЛІГАНДА В РІЗНОЛІГАНДНИХ ТІОКСИНАТАХ АРГЕНТУМУ

Електрохімічними методами і методами коливальної спектроскопії вивчено комплексоутворення аргентуму (I) з 8-меркаптохіноліном в аміачних розчинах. Склад комплексів підтверджений елементним мікроаналізом. Показано вплив природи ліганду на положення смуг валентних коливань у різнолігандних тіооксинатах аргентуму.

Процеси комплексоутворення металів з 8-меркаптохіноліном (RSH, тіооксином) мають деякі специфічні особливості. Атом сульфуру реагенту спряжений з ароматичною системою. Дативний